سازوکار احیای کنسانتره هماتیت-مگنتیت با مخلوط گرافیت-کربنات کلسیم به روش هوگانس*

مقاله پژوهشی

سید محمدعلی حقی[۱]		احد ضابط[۲]		مصطفی میرجلیلی[۳]

چکیده

در این تحقیق سازوکار احیای کنسانتره هماتیت-مگنتیت با مخلوط گرافیت-کربنات کلسیم در دمای ۱۰۰۰°C بررسی شده است. بررسی‌ها نشان داد مراحل اولیه تا میانی احیای (تا ۶۳درصد) عمدتا تحت‌تأثیر انتقال حرارت داخل محفظه است. در مراحل میانی تا پایانی فرایند احیا، نفوذ گازی به فصل مشترک FeO-Fe به‌همراه واکنش گازی‌شدن کربن کنترل‌کننده فرایند احیاست. قبل از شروع واکنش گازی‌شدن کربن، نرخ احیا نسبتا کند بوده و براساس نتایج آنالیز XRD آهن فلزی تشکیل نمی‌شود. بررسی مقطع نمونه‌های احیاشده نشان داد پیشروی فرایند احیا به‌صورت توالی شیمیایی و عمدتا از سطح بیرونی استوانه به سمت داخل است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان‌دهنده تشکیل آهن فلزی به صورت رشته‌های زینتر شده است.

واژه‌های کلیدی احیای کنسانتره، مخلوط گرافیت–کربنات کلسیم، انتقال جرم، واکنش گازی‌شدن کربن، سینتیک.

The Mechanism of the Reduction of Hematite-Magnetite Concentrate by Graphite-Calcium Carbonate Mixture in Hoganas Process

S.M.A. Haghi		A. Zabett		M. Mirjalili

Abstract

In this study, the mechanism of reduction of hematite-magnetite concentrate (HMC) by graphite-calcium carbonate reductant mixture at 1000 °C was investigated. The initial and middle stages of the reduction process (up to 63%) are mainly affected by the heat transfer inside the crucible. In the middle and final stages of the reduction process, the gaseous diffusion to the FeO-Fe reaction interface and the carbon gasification by CO_2 jointly controlled this progress. The reduction rate was relatively slow below the temperature at which the carbon gasification by CO_2 commences. According to the XRD analysis, prior to the carbon gasification, the metallic iron was not found. The reduction of the HMC hollow cylinder proceeded topochemically mainly from the outer surface. The SEM micrographs indicated the formation of sintered iron whisker.

Key Words Reduction, Graphite–Calcium Carbonate Mixture, Mass Transfer, Carbon Gasification, Kinetics.

* تاریخ دریافت مقاله ۹۸/۵/۵ و تاریخ پذیرش آن ۹۸/۸/۲۱ می‌باشد.

(۱) دانشجوی دکتری، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

(۲) نویسندۀ مسئول، دانشیار، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

(۳) استادیار، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

Email:ahad@um.ac.ir

DOI: 10.22067/jmme.2021.58727.0

مقدمه

فرایندهای تولید آهن اسفنجی به‌روش پایه زغال دارای مزایایی همچون امکان استفاده از زغال‌سنگ کک نشو و نرمهٔ سنگ آهن [1] و حذف نیاز به پخت گندله است [2]. تولید آهن اسفنجی به‌روش کورهٔ تونلی نسبت به دیگر فرایندهای پایهٔ زغال دارای مزایایی شامل هزینه سرمایه‌گذاری اولیه پایین، اجرای آسان [3] و قابلیت اجرا در مقیاس‌های کوچک [4] است. علاوه بر آهن اسفنجی، پودر آهن با خلوص بالا نیز قابلیت تولید به‌روش کوره تونلی را دارد که در این فرایند از کک به‌عنوان احیاکننده استفاده شده و محصول به‌دست‌آمده درنهایت در اتمسفر H_2 نیز احیا می‌شود. یکی از مشکلات این فرایند، زمان طولانی احیا [4] و درنتیجه مصرف انرژی زیاد آن است [5].

پژوهش‌های متعددی روی سازوکار احیای اکسید آهن در فرایندهای پایه زغال انجام شده است. داتا [6] واکنش گازی‌شدن کربن با CO_2 را به‌عنوان مرحله کنترل‌کننده در احیای گندله‌های کامپوزیتی معرفی کرده است. ساه و داتا [2] نشان دادند که مراحل اولیهٔ احیای گندله‌های کامپوزیتی با نفوذ گازی و مراحل پایانی به‌طور هم‌زمان با نفوذ گازی و واکنش‌های شیمیایی کنترل می‌شود. میشرا و روی [7] به این نتیجه رسیدند که هر دو پدیده انتقال جرم و انتقال حرارت بر نرخ احیای بستر چندلایهٔ گندله‌های کامپوزیتی فرایند کورهٔ سینی دوار(RHF) مؤثر هستند. سان و لو [8] و فروتینی و فروهان [9] استدلال کرده‌اند که انتقال حرارت رسانشی، نرخ احیای گندله‌های کامپوزیتی را کنترل می‌کند. اهمیت انتقال حرارت رسانشی در پژوهش دیگری نیز از سوی سان و لو [10] دربارهٔ احیا در بستر مخلوط نرمهٔ سنگ آهن و زغال تأکید شده است. علاوه بر این، چادوری و همکاران [11] فرایند احیای گندله‌های کامپوزیتی در بستر فشرده را بررسی کرده و به این نتیجه رسیده‌اند که کنترل‌کننده فرایند در مراحل اولیهٔ انتقال حرارت و در مراحل پایانی انتقال جرم است.

تحقیقات اندکی روی سازوکار احیا در فرایند کورهٔ تونلی انجام شده است. موکرجی و همکاران [12,13] در پژوهش خود واکنش گازی‌شدن کربن را به‌عنوان مرحلهٔ کنترل‌کنندهٔ احیای استوانهٔ هماتیتی در شرایط هم‌دما و غیرهم‌دما معرفی کرده‌اند. خاتوئی و روی [3] در آزمایش‌های خود میزان تأثیر چیدمان مواد داخل محفظه و جنس محفظه را در مقیاس پایلوت و صنعتی بررسی کرده‌اند. آن‌ها سیستم گندله‌های کامپوزیتی را به‌علت محدودیت کمتر در انتقال جرم و محفظه‌هایی از جنس SiC به‌علت ضریب نفوذ حرارتی بالاتر را به‌عنوان بهترین گزینه معرفی کردند، اگرچه بررسی علمی دقیقی روی سازوکار این فرایند انجام نداده‌اند.

باتوجه‌به مطالعات کم دربارهٔ سازوکار کنترل‌کنندهٔ احیا در فرایند هوگانس، در این تحقیق سینتیک و سازوکار احیای کنسانتره هماتیت – مگنتیت به‌صورت گندلهٔ استوانه‌ای توخالی با مخلوط‌کننده گرافیت-کربنات کلسیم بررسی شده است.

مواد و روش تحقیق

کنسانتره هماتیت- مگنتیت شرکت معدنی و صنعتی گل‌گهر با اندازهٔ ذرات ۷۵درصد وزنی عبوری از الک ۴۵میکرون به‌عنوان منبع اکسید آهن استفاده شد. نتایج آنالیز شیمیایی کنسانتره با استفاده از فلورسانس اشعهٔ ایکس(XRF) و شیمی‌تر در جدول (۱) نشان داده شده است. مخلوطی از گرافیت و کربنات کلسیم به‌عنوان احیاکننده استفاده شد. جدول (۲) آنالیز تقریبی مواد فرار، خاکستر و کربن ثابت گرافیت را نشان می‌دهد. نتایج آنالیز XRF و الگوی پراش اشعهٔ ایکس(XRD) کربنات کلسیم به‌ترتیب در جدول (۳) و شکل (۱) آمده است.

جدول ۱ آنالیز شیمیایی کنسانتره هماتیت-مگنتیت (نمونهٔ خشک‌شده)

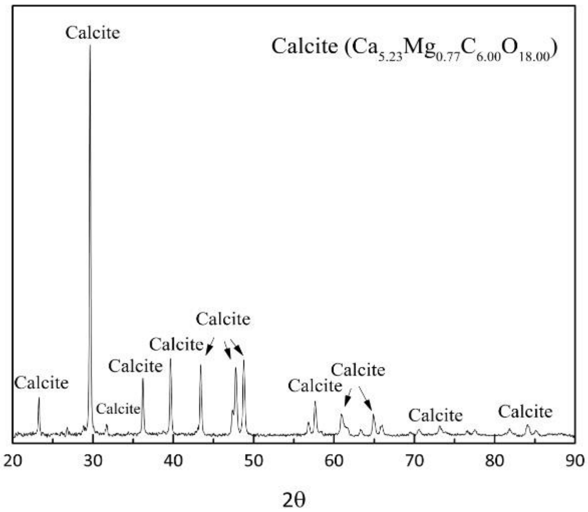
ترکیب	Fe(total)	FeO	SiO_2	CaO	SO_3	LOI
درصد وزنی	۶۵/۷۳	۷/۹۵	۱/۸۱	۱/۰۲	۰/۳۳	۰/۹۵

جدول ۲ آنالیز شیمیایی تقریبی گرافیت

ترکیب	مواد فرار	خاکستر	کربن ثابت
درصد وزنی	۷/۶۹	۱/۶۹	۸۹/۲۸

جدول ٣ آنالیز شیمیایی کربنات کلسیم

ترکیب	CaO	MgO	Fe_2O_3	SiO_2	SO_3	LOI
درصد وزنی	٤٤/٠٤	٧/٤١	١/٧٩	٣/٦٨	٠/٦٠	٤٠/٨٢



شکل ١ آنالیز XRD کربنات کلسیم

مشابه فرایند کورهٔ تونلی، نمونه‌های کنسانترهٔ هماتیت–مگنتیت به‌صورت استوانهٔ توخالی آماده شدند. به‌منظور رسیدن به استحکام مناسب و جلوگیری از تخریب نمونه حین احیا، ١٨٠ گرم کنسانتره با ٢٧ میلی‌لیتر آب و ٢/٧گرم بنتونیت سدیم مخلوط شد. مخلوط حاصل در قالب سنبه–ماتریس به صورت دستی پرس و در دو مرحله خشک شد: ٧٥ دقیقه در دمای ١١٠°C و سپس ٩٠ دقیقه در دمای ١٦٠°C. نمونهٔ ساخته‌شدهٔ کنسانتره دارای ابعاد تقریبی ٦٠میلی‌متر ارتفاع، ١٤میلی‌متر قطر داخلی و ٣٨ میلی‌متر قطر خارجی بود.

مخلوط احیاکننده بر اساس نسبت مناسب به‌دست‌آمده در پایان‌نامه مختاری [١٤] با مخلوط‌کردن گرافیت و کربنات کلسیم به نسبت ٥ به ١ آماده شد. وزن گرافیت استفاده‌شده ٣٠ درصد بیش از میزان استکیومتری مورد نیاز برای احیای کامل اکسید آهن و معادل ٣٠ درصد وزن نمونهٔ کنسانتره بود تا از اکسیداسیون مجدد نمونه در مراحل پایانی احیا جلوگیری شود. محفظه از جنس فولاد مقاوم به حرارت (A310) با ارتفاع ١٠٠میلی‌متر و قطر داخلی ٤٨ میلی‌متر استفاده شد. دو سوراخ با قطر ٢ میلی‌متر روی در محفظه برای قرارگیری ترموکوپل‌ها داخل مخلوط احیاکننده طراحی شد (شکل٢). نمونهٔ کنسانتره در محفظه قرار گرفت و مطابق شکل (٢) با مخلوط احیاکننده احاطه شد. در یک دسته از آزمون‌ها، پودر هماتیت با خلوص بیش از ٩٨درصد با اندازهٔ ذرات کمتر از ٤٥ میکرون ساخت شرکت LOBA Chemie به داخل مخلوط احیاکننده اضافه شد تا تأثیر افزایش در نرخ واکنش گازی‌شدن کربن بر نرخ احیا بررسی شود. مقدار استفاده‌شده بر اساس نتایج پژوهش شکیبا و همکاران [١٥] تعیین شد. برخی مطالعات [16,17] نشان می‌دهد آهن فلزی ایجادشده ناشی از احیای هماتیت دارای تأثیر کاتالیستی بر واکنش گازی‌شدن کربن است. به‌منظور بررسی تأثیر قسمت درونی نمونهٔ استوانه‌ای در فرایند احیا، دو دسته آزمون یکی با قراردادن پودر خنثی آلومینا در مرکز نمونه و دیگری با نمونهٔ استوانه‌ی توپر انجام شد.

دمای داخل محفظه در دو نقطه با ترموکوپل‌های دارای پوشش و زمین نشده نوع K با قطر ١ میلی‌متر که تا نیمه ارتفاع وارد محفظه شده‌اند (شکل٢) اندازه‌گیری شد. دمای ثبت‌شده توسط ترموکوپل قرار گرفته در قسمت درونی نمونه (i) و ترموکوپل قرارگرفته در قسمت بیرونی نمونه (o) به‌ترتیب T_i و T_o نام‌گذاری شدند (شکل٢). دیتالاگر ADVANTECH مدل USB-4718 به‌منظور جمع‌آوری داده‌های دما استفاده شد.

به‌منظور انجام آزمون‌های احیا، محفظه در دمای اتاق وارد کوره شد و کوره با نرخ گرمایش ١٠ °C/min تا دمای ١٠٠٠°C حرارت داده شد. به‌منظور بررسی میزان پیشرفت احیا، آزمون‌های احیا در زمان‌های مختلف انجام شد. در تمام آزمون‌ها، پس از رسیدن به زمان مدنظر، محفظه بلافاصله از کوره خارج و در آب سرد شد. طراحی آزمایش‌ها بر اساس دمای T_o یا T_i و مدت ماندگاری محفظه در کوره پس از رسیدن دمای قسمت درونی(T_i) به ٩٥٠°C (بیش از دمای واکنش گازی‌شدن کربن) انجام شد. علائم مربوط به آزمون‌ها در جدول (٤) فهرست شده است.

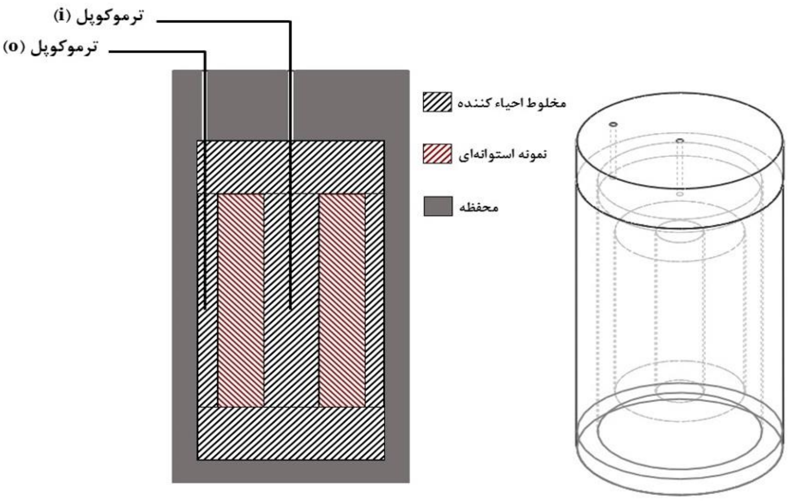
درصـد احیا (F) در هر مرحله با اسـتفاده از رابطهٔ (۱) محاسبه شد:

$$F = \frac{W_i - W_f}{RO} \times 100 \quad (۱)$$

که W_i و W_f به‌ترتیب وزن اولیه و نهایی نمونه هستند که با ترازوی الکتریکی با دقت ۰/۰۱ گرم اندازه‌گیری شدند. RO وزن تئوری اکسیژن قابل حذف در نمونهٔ کنسانتره است.

به‌منظور بررسی محدودهٔ دمایی آزادشدن مواد فرار گرافیت، آنالیز توزین حرارتی (TG-DTA) با دستگاه BAHR STA 503 در نرخ گرمایش ۱۰ °C/min در اتمسفر آرگون انجام شد. آنالیزهای(XRD) با دستگاه GNR با اشعهٔ تک‌فام $Cu\text{-}K_\alpha$ در محدودهٔ $2\theta=20\text{-}90°$ به‌منظور مشخصه‌یابی نمونه‌های احیاشده با نمونه‌گیری از قسمت مرکزی هر نمونه انجام شد. برای نمونه‌های T_o-600 و T_o-900 که استحکام کافی نداشتند، نمونه‌گیری پس از پودرکردن کل نمونه انجام شد.

نمونه‌های احیاشده در جهت‌های عرضی و طولی برش خوردند تا سطح مقطع آن‌ها مقایسه شود. میکروسکوپ SEM مدل LEO 1450 VP به‌منظور مطالعهٔ مورفولوژی آهن فلزی استفاده شد.



شکل ۲ نمای سه بعدی و مقطع ارتفاعی نحوهٔ چیدمان مواد و قرارگیری ترموکوپل‌ها داخل محفظه

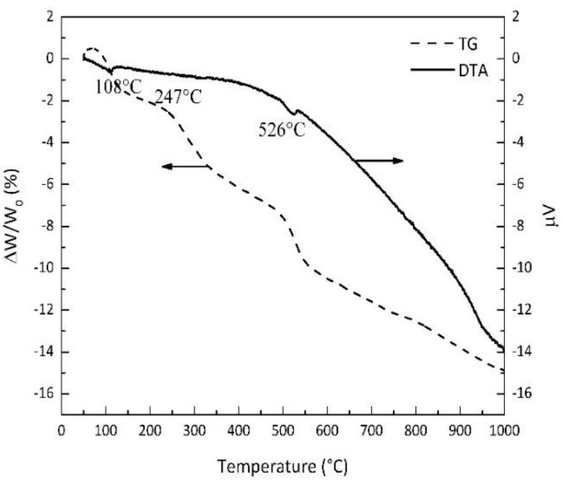
جدول ٤ نام‌گذاری آزمون‌های احیا

نام‌گذاری آزمون احیا	مدت زمان احیا	آزمون‌های مقایسه‌ای انجام‌شده: تأثیر افزودن هماتیت	آزمون‌های مقایسه‌ای انجام‌شده: تأثیر قسمت درونی
T_o-600	احیا تا رسیدن دمای T_o به ٦۰۰°C	×	×
T_o-900	احیا تا رسیدن دمای T_o به ۹۰۰°C	✓	×
T_o-1000	احیا تا رسیدن دمای T_o به دمای ۱۰۰۰°C	✓	×
T_i-950	احیا تا رسیدن دمای T_i به دمای ۹٥۰°C (گازی‌شدن کربن)	✓	×
T_i-950-20	احیا تا ۲۰ دقیقه بعد از وقوع واکنش گازی‌شدن کربن در کل محفظه	✓	✓
T_i-950-40	احیا تا ٤۰ دقیقه بعد از وقوع واکنش گازی‌شدن کربن در کل محفظه	✓	✓
T_i-950-60	احیا تا ٦۰ دقیقه بعد از وقوع واکنش گازی‌شدن کربن در کل محفظه	✓	✓

نتایج و بحث

آنالیز حرارتی گرافیت

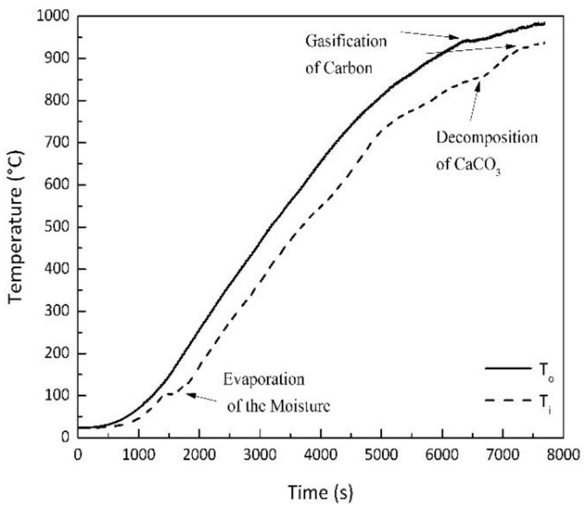
نتایج آنالیز توزین حرارتی نمونهٔ گرافیت در شکل (۳) نشان داده شده است. پیک گرماگیر در دمای ۱۰۸°C مربوط به تبخیر رطوبت است. در ۲٤۷°C، کاهش وزن نمونه مشاهده می‌شود که بر اساس پژوهش گوش [1]، کاهش وزن در این محدوده دمایی ناشی از حذف آب ترکیبی است. پیک گرماگیر مربوط به آزادشدن مواد فرار در دمای ٥٢٦°C مشاهده می‌شود. بر اساس یافته‌های کسل و همکاران [18]، مواد فرار سبک همچون H_2، CO، CO_2 و H_2O در دماهای کمتر از ٦۰۰°C آزاد می‌شوند.



شکل ۳ آنالیز توزین حرارتی گرافیت انجام‌شده در نرخ گرمایش ۱۰ °C/min در اتمسفر آرگون

منحنی‌های دما–زمان

منحنی‌های دما–زمان برای T_o و T_i در شکل (٤) نشان داده شده است. کاهش در شیب و درنهایت افقی‌شدن منحنی T_i در حدود ۱۰۰°C ناشی از تبخیر رطوبت است. کاهش شیب در حدود ۸٥۰°C مربوط به واکنش تجزیهٔ کربنات کلسیم نیز در منحنی T_i مشاهده می‌شود. دو تحول تبخیر و تجزیه در منحنی T_o مشهود نیست که علت آن نزدیک‌بودن ترموکوپل بیرونی به سطح بیرونی و منبع حرارتی و جبران سریع‌تر گرمای مورد نیاز این دو تحول نسبت به قسمت درونی است. افت شیب مربوط به واکنش گرماگیر گازی‌شدن کربن در محدودهٔ ۹۳٥–۹٤٥°C دربارهٔ هر دو منحنی قابل مشاهده است. این افت شیب نشان‌دهندهٔ این است که وقوع واکنش گازی‌شدن کربن با انتقال حرارت و رسیدن دما به حداقل مورد نیاز محدود شده است که نشان‌دهنده اهمیت نرخ انتقال حرارت در این سیستم است. در پژوهش Liu و همکاران [19] وقوع واکنش گازی‌شدن کربن دربارهٔ زغال و کک نیز در دماهای بیش از ۹۲۰°C مشاهده شد.

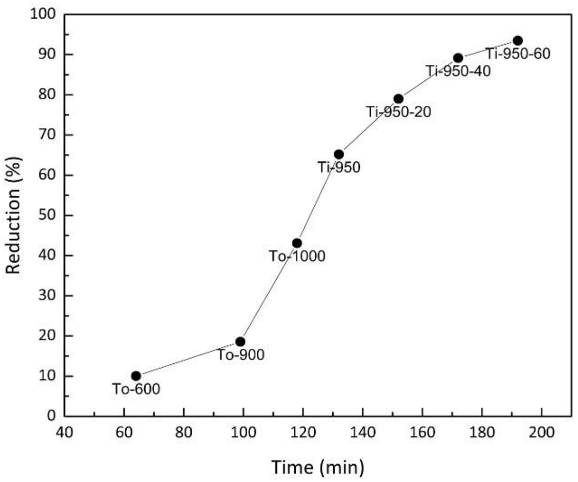


شکل ٤ منحنی‌های دما–زمان به‌دست‌آمده با ترموکوپل‌های درونی(T_i) و بیرونی(T_o)

آزمون‌های احیا

نتایج آزمون احیا دربارهٔ مخلوط احیاکننده گرافیت–کربنات کلسیم در شکل (٥) نشان داده شده است. در T_o-600، گازهای CO و H_2 حاصل از آزادشدن مواد فرار گرافیت می‌توانند در احیا شرکت کنند. سوهن و فروهان [20] بیان کرده‌اند که در محدوده دمایی ٤۰۰–۱۰۰۰°C، H_2 جزو اصلی مواد فرار در احیای اکسید آهن است. براساس محاسبات ترمودینامیکی [21]، در هر دمایی بیش از دمای محیط و در حضور H_2 و/یا CO، هماتیت می‌تواند به مگنتیت احیا شود. در دمای آزادشدن مواد فرار در این پژوهش (٥٢٦°C)، احیای مگنتیت به آهن فلزی نیز هنگامی که نسبت‌های H_2/H_2O یا CO/CO_2 به‌ترتیب برابر ٤ و ۱ باشند، امکان‌پذیر است [21]. بر اساس یافته‌های گالاگهر و جانسون [22]، تجزیه کربنات کلسیم ممکن است در دمای کمتر از ٦۰۰°C آغاز شود که

وقوع این واکنش فشار جزئی CO_2 را در محفظه افزایش می‌دهد. بنابراین بعید به‌نظر می‌رسد در این شرایط فشار جزئی CO و H_2 به مقدار مورد نیاز برای احیای مگنتیت به آهن فلزی برسد. بر اساس نتایج آزمون‌های احیا (شکل۵)، میزان احیای نمونهٔ T_o-600 حدود ۱۰ درصد است که می‌توان آن را به احیای بخشی از هماتیت به مگنتیت با کمک مواد فرار نسبت داد.

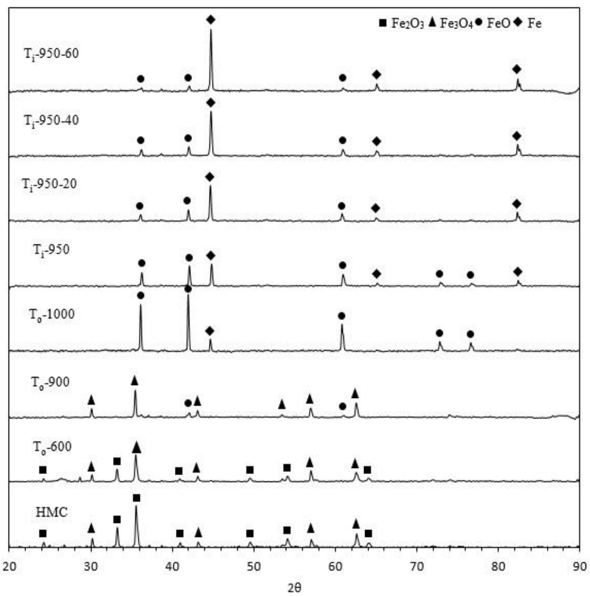


شکل ۵ نمودار میزان پیشروی احیا با گذشت زمان دربارهٔ مخلوط احیاکنندهٔ گرافیت-کربنات کلسیم

بر اساس شکل (۵)، قبل از اینکه T_o به دمای واکنش گازی‌شدن کربن برسد، نرخ احیا نسبتا کم است (T_o-900). در شرایطی که T_o به بیش از دمای واکنش گازی‌شدن کربن می‌رسد، نرخ احیا افزایش قابل توجهی می‌یابد (بعد از T_o-900). پس از نمونهٔ T_i-950، نرخ احیا تا حدودی افت می‌کند، زیرا بخش اعظم احیا (حدود ۶۳ درصد) قبل از آن اتفاق افتاده و احیای بیشتر مستلزم نفوذ گازی به مرکز نمونه است.

بررسی تغییرات فازی

آنالیز XRD نمونه‌های T_o-600 تا T_i-950-60 و نمونهٔ کنسانتره اولیه در شکل (۶) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، کنسانتره شامل فازهای هماتیت و مگنتیت است. در نمونهٔ T_o-600، هماتیت به مقدار زیادی با مگنتیت احیا شده است. با وجود این در این نمونه، تشکیل آهن فلزی مشاهده نمی‌شود. علت این موضوع فشار جزئی ناکافی H_2 و CO حاصل از مواد فرار است. در نمونهٔ T_o-900، دیگر اثری از هماتیت وجود نداشته و بخشی از مگنتیت نیز به وستیت احیا شده است. عدم حضور آهن فلزی در این نمونه احتمالا ناشی از فشار جزئی پایین CO قبل از وقوع واکنش گازی‌شدن کربن است [19]. در شرایط آزمون نمونهٔ T_o-1000، دما در مخلوط احیاکننده بیرونی از دمای واکنش گازی‌شدن کربن بیشتر شده و منجر به تکمیل واکنش احیای مگنتیت به وستیت و تشکیل آهن فلزی در این نمونه شده است. با پیشروی احیا از نمونهٔ T_i-950 تا T_i-950-60 ، وزن آهن فلزی افزایش و وزن وستیت کاهش می‌یابد.



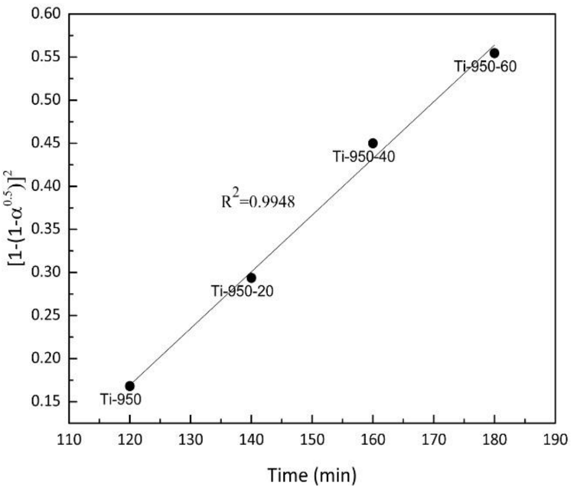
شکل ٦ آنالیز XRD نمونه‌های T_o-600 تا T_i-950-60 و نمونهٔ کنسانتره

تأثیر انتقال جرم

به‌منظور بررسی تأثیر کنترل‌کننده انتقال جرم نفوذی، خاوام و فلاناگان [23] رابطهٔ (۲) را برای هندسهٔ استوانه‌ای پیشنهاد کرده‌اند:

$$(1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}})^2=kt \qquad (۲)$$

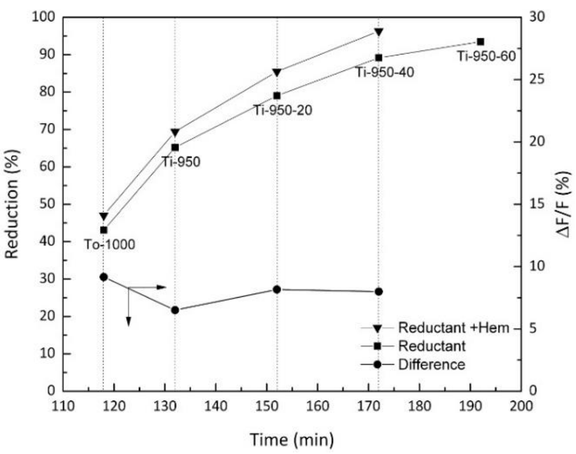
در این رابطه، α و k به‌ترتیب کسر احیاشده و ثابت سرعت است. در این مدل فرض می‌شود احیا در فصل مشترک لایۀ محصول و هستۀ واکنش‌نداده رخ می‌دهد و نرخ واکنش در فصل مشترک به مقدار قابل ملاحظه‌ای بالاتر از نرخ نفوذ است. همان‌طور که در شکل (۷) مشاهده می‌شود، این مدل انطباق خوبی با داده‌های تجربی پژوهش حاضر دارد. می‌توان نتیجه گرفت که در مراحل میانی تا پایانی احیا که تقریبا شرایط دمایی یکسانی در نمونه نیز حاکم است، انتقال جرم اجزای گازی با سازوکار نفوذ مولکولی به فصل مشترک FeO-Fe به‌عنوان مرحلۀ کنترل‌کننده فرایند عمل می‌کند. احمد و همکاران [24] و چادوری و همکاران [11] نیز به نقش کنترل‌کنندۀ انتقال جرم نفوذی در مراحل پایانی احیای کربوترمی در سیستم مخلوط و کامپوزیتی اکسید آهن/ زغال اشاره کرده‌اند.



شکل ۷ نمودار $[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}]^2$ بر حسب زمان در مراحل میانی تا پایانی فرایند احیای کنسانتره هماتیت-مگنتیت

تأثیر افزودن هماتیت به مخلوط احیاکننده

برخی بررسی‌ها نشان داده است که حضور مقادیر جزئی آهن فلزی می‌تواند سبب افزایش نرخ گازی‌شدن گرافیت تا ۳۰۰ برابر شود [25]. واکر و همکاران [26] گزارش کرده‌اند که آهن فلزی فقط در حضور مقادیر اندک از FeO می‌تواند به‌عنوان کاتالیزور واکنش گازی‌شدن کربن عمل کند. اکسیداسیون آهن فلزی به مگنتیت و/یا هماتیت خاصیت کاتالیزوری را از بین می‌برد. با وجود این، احیای مجدد هماتیت و مگنتیت در اتمسفر احیاکننده تأثیر کاتالیزوری را دوباره ایجاد می‌کند. تأثیر افزودن هماتیت به مخلوط احیاکننده بر پیشروی احیا در شکل (۸) نشان داده شده است. براساس این شکل در حضور هماتیت، پیشروی احیا تا حدود ۹ درصد افزایش یافته است. این نکته نیز باید ذکر شود که هماتیت افزوده‌شده به مخلوط احیاکننده در مراحل میانی به آهن فلزی احیا و به‌عنوان کاتالیزور واکنش گازی‌شدن کربن نقش ایفا خواهد کرد. افزایش نرخ واکنش گازی‌شدن کربن منجر به افزایش فشار جزئی CO و در نتیجه افزایش نرخ احیا خواهد شد. افزایش نرخ احیا ناشی از افزایش نرخ گازی‌شدن کربن نشان‌دهنده تأثیر واکنش گازی‌شدن کربن به‌عنوان یکی از مراحل کنترل‌کنندۀ فرایند احیا در کنار انتقال جرم است.

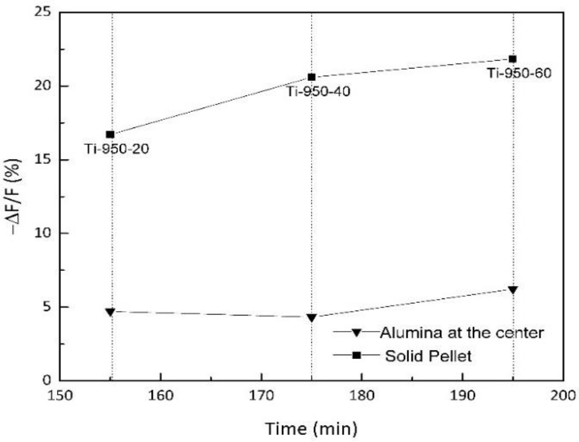


شکل ۸ تأثیر افزودن هماتیت به مخلوط گرافیت-کربنات کلسیم بر نرخ احیا با گذشت زمان

نقش قسمت درونی در فرایند احیا

اختلاف میزان پیشروی احیا در حالتی که به‌جای مخلوط درونی نمونۀ استوانه‌ای، پودر آلومینا قرارداده شده و در حالتی که نمونه به‌صورت توپر ساخته شده با حالت عادی در شکل (۹) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در حالتی که قسمت درونی نمونه، پودر آلومینا قرار دارد، میزان پیشروی احیا تا میزان ٦درصد کمتر از حالت عادی است. به‌نظر می‌رسد این اختلاف عمدتا ناشی از حذف میزان احیای ناشی از مخلوط درونی است، هرچند مقدار آن در مقابل مخلوط احیاکننده بیرونی اندک است. پس از پایان آزمون‌هایی که از پودر آلومینا در قسمت درونی استفاده شده بود، مشاهده

شد بخش قابل توجهی از این پودر به‌علت جریان گازی از روزنه محفظه به بیرون ریخته شده است. این پدیده نشان‌دهنده تأثیر جریان گازی در سازوکار انتقال جرم و گرما در این سیستم است. باتوجه به شکل (۹)، در حالتی که نمونه توپر است، میزان پیشروی احیا تا نزدیک ۲۲ درصد نسبت به حالت عادی کاهش یافته است. به‌نظر می‌رسد علت این موضوع کاهش میزان تخلخل قسمت درونی (جایگزین‌شدن یک بستر پودری روان با نمونهٔ فشردهٔ دارای بایندر) و در نتیجه دشوارشدن نفوذ گازهای حاصل از احیا به‌سمت خروجی محفظه است. این نتایج نشان می‌دهد قسمت درونی نمونهٔ استوانه‌ای در این فرایند اهمیت بسزایی به‌عنوان محل خروجی گازهای حاصل از احیا دارد که لازمه پیشرفت واکنش‌های احیاست و نقش مخلوط احیاکننده موجود در آن در این شرایط نسبتا اندک است.



شکل ۹ اختلاف میزان پیشروی احیا در حالتی که به‌جای مخلوط احیاکنندهٔ درونی پودر آلومینا قرار داده شده (▼) و حالتی که نمونه به‌صورت توپر ساخته شده است (■) نسبت به حالت عادی

بررسی سطح مقطع نمونه‌ها

مقطع عرضی نمونه‌های T_o-1000 تا T_i-950-60 در شکل (۱۰) نشان داده شده است. در نمونهٔ T_o-900 به‌علت پایین‌تربودن دما نسبت به دمای واکنش گازی‌شدن کربن، آهن فلزی تشکیل نشده است. در نتیجه استحکام این نمونه برای برش‌دادن و آماده‌سازی مقطع کافی نبود. پیشروی احیا به‌صورت توالی شیمیایی در شکل (۱۰) مشهود است که علت آن نرخ پایین‌تر انتقال جرم نسبت به نرخ واکنش‌های احیاست [27]. همان‌طور که قبلا نیز اشاره شد، انتقال جرم گاز احیاکننده (CO) به فصل مشترک FeO-Fe، کنترل‌کننده این فرایند در مراحل میانی تا پایانی است. در همهٔ نمونه‌ها (T_o-1000 تا T_i-950-60)، لایهٔ آهن فلزی در منطقه بیرونی نمونه مشهود است. ضخامت لایهٔ آهن فلزی از نمونهٔ T_o-1000 تا نمونهٔ T_i-950-60 رو به افزایش است. در شرایطی که دمای مخلوط احیاکننده درونی به بیش از دمای واکنش گازی‌شدن کربن افزایش یافته باشد، لایهٔ آهن فلزی در منطقهٔ داخلی نمونه نیز تشکیل شده است (T_i-950 تا T_i-950-60). با وجود این ضخامت این لایه بسیار کم است. رشد لایهٔ آهن فلزی از سطح داخلی گندله استوانه‌ای بسیار کمتر از رشد آن از سطح بیرونی است. دمای کمتر مخلوط احیاکننده درونی سبب محدودشدن پیشروی احیا از سطح داخلی می‌شود. از طرف دیگر وجود جریان گازی به‌سمت مرکز محفظه (در جهت شیب دمایی) با جریان گازی از قسمت داخلی به‌سمت نمونه ممانعت خواهد کرد. این عوامل سبب پیشروی بسیار کند احیا از سطح داخلی نمونه می‌شود.

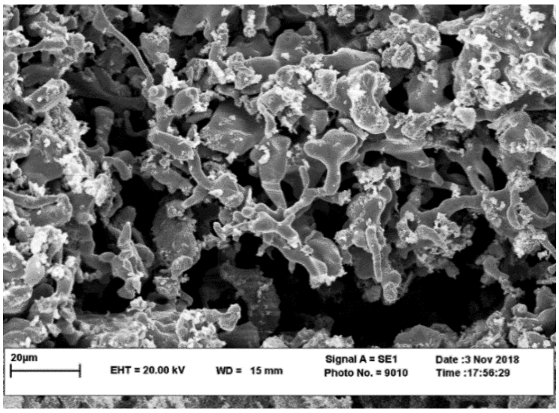


T_o-1000 T_i-950 T_i-950-20 T_i-950-40 T_i-950-60

شکل ۱۰ مقطع عرضی نمونه‌های T_o-1000 تا T_i-950-60 احیاشده با مخلوط گرافیت-کربنات کلسیم

بررسی مورفولوژی آهن فلزی

تصاویر میکروسکوپ SEM از لایهٔ آهن فلزی بیرونی نمونهٔ T_i-950-60 در شکل (۱۱) نشان داده شده است. این شکل نشان‌دهنده تشکیل ساختار رشته‌های زینتر شدهٔ آهن فلزی در لایهٔ بیرونی است. سیتن و همکاران [28] بیان کرده‌اند که تغییر پتانسیل احیایی مخلوط گازی و حضور CaO سبب تشکیل آهن فلزی به‌صورت رشته‌ای می‌شود.



شکل ۱۱ تصویر الکترون ثانویه از لایهٔ آهن فلزی بیرونی نشان‌دهندهٔ رشته‌های زینترشدهٔ آهن فلزی

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، سازوکار احیای کنسانتره هماتیت-مگنتیت با مخلوط گرافیت-کربنات کلسیم بررسی شده و نتایج زیر به‌دست آمده است:

۱. مراحل اولیه تا میانی فرایند احیا (تا ٦٣درصد) عمدتا تحت‌تأثیر انتقال حرارت داخل محفظه است.
۲. بر اساس نتایج آنالیز XRD، احیای وستیت به آهن فلزی تا قبل از شروع واکنش گازی‌شدن کربن در مخلوط احیاکننده انجام نمی‌شود.
۳. بر اساس نتایج آزمون‌های احیا و بررسی مدل سینتیکی، انتقال جرم گاز احیاکننده به فصل مشترک FeO-Fe به‌همراه واکنش گازی‌شدن کربن کنترل‌کننده فرایند احیا در مراحل میانی تا پایانی (٦٣درصد تا ٩٣درصد) است.
٤. بر اساس نتایج آزمون‌های احیا، مخلوط قرارگرفته در قسمت داخلی نمونه استوانه‌ای در این فرایند تأثیر کمی در پیشروی احیا داشته است (حداکثر ٦درصد) و نقش اصلی قسمت درونی، تسهیل کردن خروج گازهای حاصل از احیاست.
۵. مشاهدات آزمایشگاهی نشان‌دهنده رشد فصل مشترک FeO-Fe به‌صورت توالی شیمیایی بوده که دلیل دیگری بر نقش کنترل‌کننده انتقال جرم در این سیستم است.

مراجع

1. Ghosh, A., "Kinetics of reduction of iron oxide in mixtures of oxide and carbon: a critical appraisal", *Transactions of the Indian Institute of Metals,* Vol. 66, pp. 71-77, (2013).
2. Sah, R. and Dutta, S. K., "Kinetic studies of iron ore–coal composite pellet reduction by TG–DTA," *Transactions of the Indian Institute of Metals,* Vol. 64, NO. 6, pp. 583-591, (2011).
3. Khattoi, S. C. and Roy, G. G., "Reduction efficiency of iron ore–coal composite pellets in tunnel kiln for sponge iron production," *Transactions of the Indian Institute of Metals,* Vol. 68, NO. 5, pp. 683-692, (2015).
4. Havemann, H. A., "Direct Iron Ore Reduction for Asia," pp. 260-272, (1959).
5. Eriksson, K. and Larsson, M., "Energy survey of the sponge iron process," Department of Chemical Engineering, Lund Institute of Technology, Lund, Sweden, (2005).
6. Dutta, S. K., "Kinetics and Mechanism of Iron Ore-Coal Composite Pellets Reduction," *Transactions of the Indian Institute of Metals,*Vol. 58, NO. 5, pp. 801-808, (2005).

7. Mishra, S. and Roy, G.G., "Effect of amount of carbon on the reduction efficiency of iron ore-coal composite pellets in multi-layer bed rotary hearth furnace (RHF)," *Metallurgical and Materials Transactions B,* Vol. 47B, pp. 2347-2356, (2016).
8. Sun, K. and Lu, W.-K., "Mathematical modeling of the kinetics of carbothermic reduction of iron oxides in ore-coal composite pellets," *Metallurgical and Materials Transactions B,* Vol. 40B, pp. 91-103, (2009).
9. Fortini, O.M., and Fruehan, R.J., "Rate of reduction of ore-carbon composites:part II. modeling of reduction in extended composites," *Metallurgical and Materials Transactions B,* Vol. 36B, pp. 709-717, (2005).
10. Sun, S. and Lu, W.-K., "A theoritical investigation of kinetics and mechanisms of iron ore reduction in an ore/coal composite," *ISIJ International,* Vol. 39, NO. 2, pp. 123-129, (1999).
11. Chowdhury, G.M., Murmu, C.S., Roy, S.K. and Roy, G.G., "Some studies to establish the reaction mechanism for the reduction of iron ore-graphite composite pellets in a packed bed reactor," *Steel Research International,* Vol. 81, NO. 11, pp. 925-931, (2011).
12. Mookherjee, S., Ray, H.S. and Mukherjee, A., "Thermogravimetric studies on the reduction of hematite ore fines by a surrounding layer of coal or char fines. part 1. isothermal kinetic studies," *Thermochimica Acta,* Vol. 95, pp. 235-246, (1985).
13. Mookherjee, S., Ray, H.S. and Mukherjee, A., "Thermogravimetric studies on the reduction of hematite ore fines by a surrounding layer of coal or char fines. part 2. non-isothermal kinetic studies," *Thermochimica Acta,* Vol. 95, pp. 247-256, (1985).

۱٤. مختاری، م.،"مطالعه متغیرهای موثر بر فرایند Hoganas در تولید آهن اسفنجی به روش احیا مستقیم توسط زغال"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه فردوسی مشهد، (۱۳۹۲).

۱۵. شکیبا، ع.، زارع، م.، همتی، م .ح.، وحدتی خاکی، ج .و ضابط، ا "بررسی تأثیر افزودن کاتالیست های فلزی بر روند احیای اکسیدآهن هماتیتی توسط زغال سنگ کک نشو به روش لایه ای"، ششمین همایش مشترک انجمن مهندسین متالورژی و انجمن علمی ریخته گری ایران، (۱۳۹۱).

16. Fruehan, R.J., "The rate of reduction of iron oxides by carbon," *Metallurgical and Materials Transactions B,* Vol. 8, NO. 1, pp. 279-286, (1977).
17. Rao, Y., "The kinetics of reduction of hematite by carbon," *Metallurgical Transactions,* Vol. 2, NO. 5, p. 1439–1447, (1971).
18. Casal, M., Díez, M., Alvarez, R. and Barriocanal, C., "Primary tar of different coking coal ranks," *International Journal of Coal Geology,* Vol. 76, NO. 3, pp. 237-242, (2008).
19. Liu, G.S., Strezov, V., Lucas, J.A. and Wibberley, L.J., "Thermal investigations of direct iron ore reduction with coal," *Thermochimica Acta,* Vol. 410, pp. 133-140, (2004).
20. Sohn, I. and Fruehan, R.J., "The reduction of iron oxides by volatiles in a rotary hearth furnace process: part I. the role and kinetics of volatile reduction," *Metallurgical and Materials Transactions B,* Vol. 36B, pp. 605-612, (2005).
21. Plaul, F.J., Böhm, C. and Schenk, J.L., "Fluidized-bed technology for the production of iron products for steelmaking," *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, Vol. 108, pp. 121-128,

(2009).

22. Rao, T., "Kinetics of Calcium Carbonate Decomposition," *Chemical Engineering & Technology*, Vol. 19, pp. 373-377, (1996).
23. Khawam, A. and Flanagan, D.R., "Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals," The *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, NO. 35, p. 17315–17328, (2006).
24. hmed, H.M., Viswanathan, N.N. and Björkman B., "Isothermal reduction kinetics of self-reducing mixtures," *Ironmak. Steelmak*, pp. 1-10, (2016).
25. Lewis, J., Thermal Gas Reactions of Graphite, Ch. 4, Modern Aspects of Graphite Technology, Academic Press, London, (1970).
26. Walker, P.L., Shelef, Jr.M. and Anderson, R.A., "Catalysis of Carbon Gasification" Chemistry and Physics of Carbon, Marcel Dekker Inc., New York, (1968).
27. Ghosh, A. and Ghosh, S., A Textbook of Metallurgical Kinetics, PHI Learning, 2014.
28. Seaton, C.E., James, S., Foster and Velasco, J., "Structural changes occurring during reduction of hematite and magnetite pellets containing coal char," *Transaction of the Iron and Steel Institue of Japan*, Vol. 23, pp. 497-503, (1983).